

Исследование концентрационной зависимости кислотно-основных свойств органических кислот в разбавленных растворах

Демидов Е.В.,*^а Зевацкий Ю.Э.,^а Новоселов Н.П.,^а Лысова С.С.^б

^а Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, ул. Большая Морская, 18, Санкт-Петербург; E-mail: xshowmanx@mail.ru

^б ЗАО «Новбытхим», Санкт-Петербург, В.О., Косая линия, 15б

В данной работе проведен анализ зависимости отношения количеств прототропных форм большого ряда органических кислот от их содержания в водных растворах. Предложен новый метод определения констант протолитических равновесий органических кислот в растворах без измерений кислотности среды. Рассчитаны значения молекулярных объемов ионизированных и сольватированных форм соединений по зависимостям степени их ионизации и плотности растворов от концентрации.

Введение

Константа диссоциации органических соединений является основной количественной характеристикой наличия прототропных форм в средах различной кислотности, методики ее определения до сих пор совершенствуются¹. В этой связи целью настоящей работы явилась разработка нового метода исследования кислотно-основных равновесий различных классов органических соединений в разбавленных водных растворах, используя экспериментальные данные об их молекулярных объемах и степени ионизации в зависимости от концентрации.

В качестве теоретической основы метода используется теория Бренстеда-Лоури, исходя из которой, применительно к водным растворам, в процессе диссоциации образуются пять частиц: A^- , H_3O^+ , OH^- , $АН$ и H_2O . Предполагается, что наблюдаемый молекулярный объем исследуемого соединения в растворе V_s зависит от его степени диссоциации χ следующим образом:

$$V_s = \chi \cdot V_u + (1 - \chi) \cdot V_o$$

где V_u и V_o – объемы ионизированных частиц A^- , H_3O^+ , OH^- и сольватированных частиц $АН$ и H_2O , соответственно.

Значение объема исследуемого соединения в растворе V_s , рассчитывали по следующей формуле:

$$V_s = \frac{M}{N_a} \cdot \left(\frac{1}{\rho_w} - \frac{1}{\rho_s w} + \frac{1}{\rho_s} \right)$$

где ρ – значение плотности раствора при 20 °С; ρ_s – плотность растворителя при 20 °С; w – массовая доля растворенного вещества; M – молекулярная масса исследуемого вещества; N_a – постоянная Авогадро.

Для оценки достоверности предположения о взаимосвязи степени ионизации χ с наблюдаемым объемом V_s были проведены серии измерений значений плотности и кислотности растворов большого ряда органических кислот в зависимости от их содержания в растворе, а также независимо спектрофотометрическим методом определены их степень ионизации.

Результаты и обсуждение

Анализ полученных экспериментальных зависимостей $\rho=f(w)$, $pH=f(w)$ и $\chi=f(w)$ позволил сделать вывод о справедливости выдвинутого предположения. Кроме того, метод позволил определять константы диссоциации некоторых органических кислот без измерений кислотности среды, что в неводных растворителях часто представляет собой сложную процедуру. Известно, что даже для воды, где имеются рекомендации IUPAC при проведении измерений кислотности, существует ряд ограничений². Еще более существенна, эта проблема в неводных средах в связи с тем, что шкала кислотности определена лишь для немногих органических растворителей³.

Полученные значения ионизированных и сольватированных объемов для исследуемых в работе органических соединений отличаются от имеющихся в литературе данных^{4,5}.

Экспериментальная часть

Кислотность среды полученных растворов определяли стандартным методом при помощи стеклянного электрода и ионометрического преобразователя И-500 с предельной допускаемой абсолютной погрешностью измерения ± 0.01 ед. pH. Плотности растворов и жидких соединений измеряли при 20 °С на плотномере DA-500 фирмы «Kyoto Electronics» со встроенным термостатом и абсолютной погрешностью измерений $\pm 0.0001 \text{ г/см}^3$. Спектры поглощения регистрировали в диапазоне от 200 до 400 нм в кварцевых кюветах на спектрофотометре СФ-2000 по стандартным методикам.

Для данного исследования чистоту твердых веществ контролировали по температуре плавления с использованием прибора Кёффлера марки РНМК 05, а для жидкостей – по значениям плотности.

Библиографический список

- 1 Babic S., Horvat J.M., Mutavdzic Pavlovic D., Kastelan-Macan M. // *Trends Anal. Chem.* **2007**. Vol. 26. N. 11. p. 1043.
- 2 Buck R.P., Rondinini S., Covington A.K., Baucke F.G.K., Brett C.M.A., Camxes M.F., Milton M.J.T., Mussini T., Pratt R.K.W., Spitzer P., Wilson G.S. // *Pure Appl. Chem.* **2002**. Vol. 74. N. 11. p. 2169.
- 3 Зевацкий Ю.Э., Самойлов Д.В., Мчедлов-Петросян Н.О. // *ЖОХ*. **2009**. Т. 79. № 9. С. 1504.
- 4 Lepori L., Gianni P. // *J. of Solut. Chem.* **2000**. Vol. 29. N. 5. p. 405.
- 5 Millero F.J. // *Chemical Reviews*. **1971**. Vol. 71. N. 2. P. 147.